

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-091093

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-282867

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : MARUYAMA MASATOSHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS
PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic charge image whose resolution is high and which is excellent both in fixing performance and heat resistance.

SOLUTION: The toner for developing the electrostatic charge image is constituted by forming an intermediate layer having electrifying property reverse to a toner inner core particle incorporating at least resin and a colorant on the surface of the toner inner core particle, and forming an outer shell layer having electrifying property reverse to the intermediate layer on the surface of the intermediate layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(3)

電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とする
3 静電荷像現像用トナー、に存する。

【0007】本発明の他の要旨は、懸濁重合法によるト
ナーの製造方法において、懸濁重合終了後のトナー内核
粒の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着さ
せて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の
帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させること
を特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、に存す
る。

【0008】本発明のさらに他の要旨は、乳化重合凝集
10 法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及
び/又は熱成工程におけるトナー内核粒の表面にそれ
と逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成
させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹
脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電
荷像現像用トナーの製造方法、に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい
て詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、
表面に特定の帯電性を有する中間層が形成され、該中間
層の表面に特定の帯電性を有する外殻層が形成されて構
成されている。

【0010】先ず、上記トナー内核粒につき説明す
る。トナー内核粒は、少なくとも樹脂及び着色剤を含
有し、必要によりさらに帯電制御剤、磁性微粒子、種
20 型剤等の添加剤を含有することができる。上記トナー内
核粒子を構成する樹脂としては、一般にトナーを製造す
る際に結着樹脂として用いられるものであればよく、特
に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリ
エステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の熱可塑性樹脂、こ
れらの樹脂の混合物等が挙げられる。好ましくはポリス
チレン系共重合体樹脂及びポリ(メタ)アクリル酸系樹
脂が使用され、より好ましくはポリスチレン系共重合体
樹脂である。定着性及び耐熱性の観点からガラス転移温
度は通常、0～65℃であり、好ましくは20～55℃
である。

【0011】上記ポリスチレン系共重合体樹脂は、スチ
レン系単量体を主成分とする共重合体であり、該スチレ
ン系単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレ
ン、 p -メチルスチレン等が挙げられ、特に好ましくは
スチレンである。上記ポリ(メタ)アクリル酸系樹脂は
1種若しくはそれ以上の(メタ)アクリル酸系単量体を
主成分とする(共)重合体であり、該樹脂を形成する単
量体の例としては、アクリル酸プロピル、アクリル酸
n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸n-オク
チル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸n-ブ
チル、メタアクリル酸n-オクチルを挙げることができ
る。好ましくは炭素数1～12、より好ましくは3～8

4

の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルを1
種又は2種以上を組み合わせて用いる。

【0012】上記樹脂は極性を有することが好まし
い。極性基としてはカルボキシル基、スルホン基、リン
酸基、ホルミル基等の酸性極性基、アミノ基等の塩基性
極性基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基等の中性
極性基等が挙げられる。上記極性基は極性を有する単
量体の共重合、結合重合、付加重合等により樹脂中に導
入することができる。

【0013】上記極性基を有する単量体中、酸性極性基
を有する単量体としては、例えば、カルボキシル基を有
する α 、 β -エチレン性不飽和化合物及びスルホン基を有
する α 、 β -エチレン性不飽和化合物等を挙げること
ができる。上記カルボキシル基を有する α 、 β -エチレ
ン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタ
クリル酸、フマル酸、マレイン酸、ケイ皮酸等を挙げる
ことができる。また、スルホン基を有する α 、 β -エチ
レン性不飽和化合物としては例えば、スルホン化エチレ
ン、そのナトリウム塩、アリルスルホンハロゲン酸を挙げ
ることができる。

【0014】上記極性基を有する単量体中、塩基性極性
基を有する単量体としては、例えば、アミノ基、アミノ
基の塩又は4級アンモニウム基を有する脂肪族アミンコ
ールの(メタ)アクリル酸エステル、鹽基含有複素環式
置換されたビニル化合物及びN、N'-アジアルキルアミ
ン又はその4級アンモニウム塩を挙げることができ
る。好ましくは、アミノ基、アミノ基の塩あるいは4級
アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)ア
クリル酸エステルが用いられる。

【0015】上記アミノ基、アミノ基の塩又は4級アン
モニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリ
ル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチル
アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、
ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエ
チルメタクリレート、これらの4級塩等を挙げることが
できる。また、鹽基含有複素環式で置換されたビニル化
合物としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリ
ドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニル
N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができ
る。また、N、N'-アジアルキルアミンの4級アン
モニウム塩としては、例えば、N、N'-アジアルキルアミ
ンモニウムクロリド、N、N'-アジアルキルアミンモニ
ウムクロリド等を挙げることができる。

【0016】上記極性基を有する単量体中、中性極性基
を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸
アミドあるいは鹽基原子上で置換された(メタ)アクリ
ル酸アミド、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステ
ル、シアノ基を有する(メタ)アクリロニトリルが挙げ
られる。上記(メタ)アクリル酸アミドあるいは鹽基原
子上で置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、

(4)

5

例えば、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、
N、N'-ジブチルアクリルアミド等を挙げることができ
る。また、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル
としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ
エチル等を挙げることができる。

【0017】前記重合重合剤は付加重合に使用される
カルボキシル基を極性基として有する単量体としては、
例えば、無水フタル酸、ベンゼン-1,2,4-トリカ
ロハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸等の脂肪族カル
ボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸
等の脂環式カルボン酸及びそれらの無水物等が挙げら
れ、同じくアミノ基を極性基として有する単量体として
は、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン
等の脂肪族脂肪族アミン；メタフェニレンジアミン、ジア
ミノフェニルメルミン等の芳香族アミン等が挙げられ
る。また、水酸基を極性基として有する単量体として
は、例えば、水、エチレンジグリコール、プロピレンジリ
コール、トリエタノールアミン等の脂肪族ジオール等が
挙げられる。

【0018】次に上記着色剤としては、例えば無機顔
料、有機顔料及び合成染料を挙げることができ、無機顔
料、有機顔料及び合成染料が好ましく用いられる。一種若しくは
二種以上の顔料及び/又は一種若しくは二種以上の染料
を組み合わせて用いることもできる。上記無機顔料とし
ては、例えば、金属粉系顔料、金属酸化物系顔料、カー
ボン系顔料を挙げることができる。

【0019】金属粉系顔料としては、例えば、鉄粉、銅
粉等を挙げることができ、金属酸化物系顔料として
挙げることができる。上記カーボン系顔料としては、例
えば、カーボンブラック、フラーセンブラック等を挙げ
ることができる。また、上記有機顔料としては、アゾ系
顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料
系顔料、フタロシアニン系顔料等、並びにキナクドリン系
顔料及びジオキサン系顔料等を挙げることができる。

【0020】上記アゾ系顔料としては、例えば、ベンジ
ジニール、ベンジジンオン等、ベンジジンオン等が挙げ
ることができる。上記酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料として
は、例えば、キナクドリン、アジッドグリーン、ア
ルカリブルー等の染料を主成分として置換されたもの、ある
いはローダミン、マゼンタ、マカライトグリーン等の染料
をタンニン酸、リンモリブデン酸などで置換させたもの
等を挙げることができる。上記媒染染料系顔料として
は、例えば、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩等
を挙げることができる。上記フタロシアニン系顔料とし
ては、例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化フタ
ロシアニン等を挙げることができる。上記キナクド
リン系顔料及びジオキサン系顔料としては、例えば、キナ
クドリンレッド、キナクドリンバイオレット等を挙げる

(4)

6

ことができる。

【0021】上記重合重合剤としては、例えば、アニリン
黒、アゾ染料、ナフトキノロン染料、インジゴ染料、ニグ
ロシン染料、フタロシアニン染料、ポリメチン染料、ト
リ及びジアルキルメチン染料等を挙げることができるが、
好ましくは、アニリン黒、ニグロシン染料、アゾ染料が
用いられ、さらに好適なものとしては、アゾ染料のうち
分子中にナリチル酸、ナフトエ酸または8-オキシキノ
リン環基を有し、クロム、銅、コバルト、鉄、アルミニ
ウム等の金属と錯塩を形成するものが用いられる。

【0022】上記帯電制御剤としては、例えば、ニグロ
シン系の電子供与性染料、ナフテン酸または高級脂肪酸
の金属塩4級アンモニウム塩、キレート顔料、電子受容
性の有機錯体、塩素化ポリエステル、酸塩基過剰のポリエ
ステル等を挙げることができる。上記極性微粒子とし
ては、強磁性体の金属、金属酸化物等種々のものが用い
られるが、特に限定されるものではない。好ましくは、
マグネタイト、フェライトなどが用いられる。

【0023】上記帯電制御剤としては、例えば、ステアリン
酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩等の高級脂肪酸
塩及び天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル
類またはその部分酸化物等があり、これらの化合物の一
種または二種以上を適宜組み合わせるものが用いられ
る。本発明において、トナー内核粒の製造法は限定さ
れず、溶融混練粉砕法で製造しても、懸濁重合法、乳化
重合凝集法等の重合法によって製造してもよい。一般的
には、これらを種の製造法の内では重合法による方が好ま
しく、また重合法の内では乳化重合凝集法による方が好
ましい。

【0024】本発明のトナーにおいてトナー内核粒の
表面に中間層を形成させるための中間層材料としては、
無機微粒子及び有機微粒子が挙げられる。上記無機微粒
子としては、珪酸性シリカ類、酸化チタン類、酸化アル
ミニウム類等が負帯電性を有し、アミノ基、アミン類、
アミン類等が正帯電性を有する微粒子の好ましい例
として例示されるが、マグネタイト、フェライト、ペ
ンタリン、亜鉛、酸化クロム、ウルトラマリン、コバ
ルトブルー等の金属酸化物系顔料や酸化亜鉛等の酸化物
系顔料、モリブデンレッド等のクロム酸系顔料、ミロ
リブルーのようなフェロシアン化合物系顔料等も使用
が可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けられ
ることができる。これら無機微粒子の添加量は、処理部のト
ナー内核粒100重量部に対し0.3～1.0重量部が、最も
好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量部が、最も
好ましくは1～3重量部が使用される。0.3重量部より
少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難く
なり、また1.0重量部を超えて使用するとトナーの定着
性が悪化する傾向がある。

【0025】上記有機微粒子としては、例えばステレン
系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステ

(5)

7

ル系樹脂、グアミン系樹脂、メラミン系樹脂等の樹脂微粉が挙げられる。これらの樹脂微粉の好適な例として(日本ペイント)社から得られるスチレン系樹脂微粉(「タフテン」シリーズ)や経緯線社から得られるアクリル系樹脂微粉(「MX、MR、MP」シリーズ)が挙げられ、これらはグレードを選べば正、負何れの帯電性をも得ることができる。また正帯電性の樹脂微粉末としては日本触媒化学社より得られるベンゾグアミン樹脂(「エポスター」シリーズ)が例示される。さらに上記の他に有機顔料も使用が可能であり、ベンジン、ジエチル、ベンジンオレンジ、パーマネントレッド4Rなどのアゾ系顔料、キノリンイエロー、アッシュグリーン、ピーコックブルー等の染料を沈殿剤で沈殿させたものや、ローダミン、マゼンタ、ビクトリアブルー等の染料をタンニン酸、吐酒石、P.T.A、P.M.A、P.T.M.Aなどで沈殿させた酸性/塩基性染料系顔料、ビドロキシアントラキノリン系の金属塩類等の染料系顔料、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料、キナクリドン等のキナクリドン系顔料等も使用が可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けられる。これら有機微粉の添加量は、処理前のトナー内核粒子100重量部に対し0.5〜15重量部が好ましく、さらに好ましくは0.7〜10重量部、最も好ましくは1〜5重量部が使用される。0.5重量部よりも少ないと目的とする外殻層が均一層として得られなくなり、また1.5重量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。

[0026] 本発明のトナーにおいて中間層の表面に外殻層を形成させるための外殻層材料としては、種々の樹脂が挙げられる。上記樹脂としては、トナー内核粒子を構成する樹脂と同様に通常のスチレン系樹脂、ポリエスチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂などが挙げられるが、耐熱性の観点からガラス転移温度は55℃以上が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。これらの樹脂は外殻層の形成の仕方にもよるが、粉体微粒子からその分液として使用する、その粒子径は0.05〜3μmの範囲が好ましく、0.1〜1μmがさらに好ましい。粒子径が0.05μmより小さいと外殻を形成しない樹脂粒子単体の凝集体が発生しやすくなり、耐熱性が悪化する。これら外殻層の樹脂の使用量は、処理前のトナー内核粒子100重量部に対し0.5〜30重量部が好ましく、さらに好ましくは1〜20重量部、最も好ましくは3〜10重量部が使用される。0.5重量部より少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難く、耐熱性が悪化する傾向がある。また耐熱性の観点から被粉率が小さい方が好ましく、例えばスチレン系樹脂の場合、分子量はGPCによる数平均分子量で3

(6)

9

工して使用する方法是、懸濁重合トナーのスラリー液が一般には水スラリーであるので、同様に水に分散するのがよい。分散の方法は通常の顔料分散の方法を用いればよく、市販の各種分散機であるホモジナイザー、メディアミル、超音波分散機、ディスパーザー等が使用可能である。中でも、メディアミルが最も効率よく分散が可能であり、それらの例としては特開パンテック社から得られるコボミミル、三井鉱山社から得られるアトラクター、ターボ工業社から得られるOBミルなどが挙げられる。この分散は通常、界面活性剤や保護コロイドを添加して行われる。

[0031] 界面活性剤にはイオン別に区別すると、7ニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤があり、これらは単独でも複数併用しても利用出来るがトナー内核粒子への付着均一性を得るためには無極及び/又は有機の微粒子のイオン性と同一イオン性の界面活性剤の単独あるいは非イオン性界面活性剤との併用が望ましい。また保護コロイドを用いる場合も同じく同極性を単独あるいは非イオン性の保護コロイドとの併用が望ましい。

[0032] アニオン界面活性剤の例としては、オレフィン酸ソーダ、オレフィン酸カリなどの脂肪酸塩類、ラウリル硫酸ソーダ、ラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどのアルキルアルールスルホン酸塩類、ジアルキルホルモコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類、更にこれらにポリオキシエチレンの如きポリオキシアルキレン鎖を付加させたノニオニックアニオン型界面活性剤類が挙げられる。

[0033] 非イオン型界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンジグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルアルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルアルフェノールエーテルなどのポリオキシアルキレンアルフェノールエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタールオレエートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンモノラウレートなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、オレフィン酸モノグリセリルなどのグリセリン脂肪酸エステル類が挙げられる。

[0034] カチオン界面活性剤の例としてはラウリルアミンアセテートなどのアルキルアミン塩類、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジメチルアンモニウムクロリドなどの第3級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルアルアルミニウム塩類が挙げられる。その他にラウリルベタインなどの両性界面活性剤類やN-アリアルキルアンモニウム塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩のアルキル塩に二重結合を導入した反反性乳化剤も使用が可能である。

10

[0035] 保護コロイドの例としては部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩などのセルロース誘導体とその塩、グアガムなどの天然多糖類、低分子アクリルニトリル樹脂のケン化物などが挙げられる。これらの界面活性剤は無極及び/又は有機の微粒子に対して通常0.3〜2.0重量%が使用される。

[0036] 懸濁重合法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無極及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を有する粒子を得る方法は、好ましくは重合終了時の内核粒子スラリーに無極及び/又は有機の微粒子の分液を添加することで行われる。この場合付着を制御するためにトナーのガラス転移温度以上に加熱して保持下に処理することとが好ましい。無極及び/又は有機の微粒子の分液を添加するとその中に含まれる逆極性の界面活性剤のため内核粒子のスラリーが不安定になりやすいため、事前にスラリーに界面活性剤を追加添加したり、pH調整して安定化するか、あるいは無極及び/又は有機の微粒子の分液の中に含まれる逆極性の界面活性剤の量をスラリーが不安定にならない程度に調整することが好ましい。また無極及び/又は有機の微粒子の分液は付着をより均一にするために徐々に徐々に添加することが好ましい。付着の度合いはサンプリングして帯電率等を測定することで検証される。付着処理が完了するとそのスラリー状態を保持して後工程の外殻層を形成することが好ましいが、一旦乾燥処理して粉体にして溶融混練粉砕法に示したような方法を用いると外殻層形成用粒子に供してもよい。

[0037] 懸濁重合法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無極及び/又は有機の微粒子でその表面を処理して中間層を形成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、トナー内核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して粒子の表面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なえるが、この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得られるので、この樹脂微粒子は分液として使用することが好ましい。この分液の調製方法は前述の中間層形成用の微粒子分液と全く同様に調製してもよい。乳化工合によって得られる樹脂エマルションをそのまま使用してもよい。これら分液は、あるいはエマルションを用いて外殻を形成する手法は、前述の中間層形成法と同様に実施出来る。このようにして本発明のトナーが得られるが、必要に応じてさらにシリカ等の外殻処理を行ってもよい。

[0038] 上記の外殻層を形成するための乳化工合樹脂エマルションは、一般的には以下の手順で作製される。すなわち、プレミキサーはプレミキサーはプレミキサーを含むモノマーを含むモノマー混合物を前

(7)

12

11
水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等の水溶性重合開始剤及び、これら水溶性重合開始剤を一定分として第一級塩化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。

10
【0043】本発明では、必要に応じて公知の運動移動剤を使用することができ、その様な運動移動剤の具体的な例としては、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジシロプロピルキサンチン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン等が挙げられる。運動移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0~2重量%用いられる。

20
【0044】乳重合で得られる重合体一次粒子の平均粒径は、通常、0.05~3.0 μ mの範囲であり、好ましくは0.1~1.0 μ m、更に好ましくは0.1~0.5 μ mである。なお、平均粒径は、例えば日機装社製、マイクロトラックUPAを用いて測定することができる。粒径が上記範囲より小さくなると凝集速度の制御が困難となり、外殻層を形成しない単独凝集粒子が多く生成される。好ましくは、また、上記範囲より大きく外殻層が不均一になり耐熱性が劣る傾向にあり好ましくない。

30
【0045】乳重合凝集法によってトナー内核粒子を製造するには、乳重合で得られた重合体一次粒子のエマルジョンに着色剤及び阻凝剤に帯電制御剤等添加し、凝集及び熟成を行ってトナー内核粒子を得る。乳重合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形成させる方法としては、乾燥処理した後の内核粒子を用いて溶融混練粉砕法と同様な処理により行うこともできるが、凝集工程終了時あるいは凝集工程におけるスラリー状態で付着処理をした方が付着の均一性が得られる。この場合無機及び/又は有機の微粒子も付着の均一性の観点から分

40
散液に加工して使用することが好ましい。

【0046】無機及び/又は有機の微粒子を分散液に加工して使用する方法は乳重合凝集法で得られるトナー内核粒子のスラリー液が一般的には水スラリーであるのと同様に水に分散するのがよい。分散の方法は懸濁重合法で得られるトナー内核粒子の場合と全く同じで通常の顔料分散の方法を用いられればよい。またこの分散は同じ懸濁重合法の場合と全く同じで界面活性剤や保護コロイド類を添加して行われ、界面活性剤や保護コロイド類の価額や量についても同じ手法で処理される。

50
【0047】乳重合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形

(8)

13

成させる手法は、好ましくは乳重合凝集法の熟成工程における内核粒子スラリーに無機及び/又は有機の微粒子の分散液を加えることで行われる。この場合、付着を強固にするために内核粒子のガラス転移温度以上に加熱して溶媒下に処理することが好ましい。さらに、乳重合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形成させる手法としてスラリーに無機及び/又は有機の微粒子の分散液を加えることも行うことができる。この場合は微粒子の分散液の添加はトナー内核粒子のガラス転移温度以下で行われ、溶媒下に保持して粒径の安定するのを確認した後、トナー内核粒子のガラス転移温度以上に加熱して熟成工程に入る手順で行われる。無機及び/又は有機の微粒子の分散液は付着をより均一にするために逐次に添加することが好ましい。付着の度合いはサンプリングして帯電量を測定することで検証される。

20
【0048】乳重合凝集法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて中間層を形成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、トナー内核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して粒子の表面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なえるが、この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得られるので、この樹脂微粒子は分散液として使用する。この分散液の調製方法は前述の中間層形成用微粒子分散液と全く同様、調製してもよい。乳重合によって得られた樹脂エマルジョンをそのまま使用してもよい。これら分散液、あるいはエマルジョンを用いて外殻を形成する方法は、前述の中間層形成法と全く同様、実施出来る。このようにして本発明のトナーが得られるが、必要に応じてさらにシリカ等の外添処理を行ってもよい。

30
【0049】上記乳重合凝集法によるトナー内核粒子の製造法につきより詳細に説明する。即ち、前記ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性を有するモノマーを含むモノマー混合物をガラス転移温度が通常、65℃以下になるように配合したものを逐次添加して前述した方法で乳重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と着色剤一次粒子及び必要により帯電制御剤一次粒子を含有する分散液と混合し、粒子を凝集させて粒子凝集体とし（凝集工程）、さらにこれを加熱下で熟成して（熟成工程）、トナー内核粒子が得られる。

40
【0050】上記乳重合において、重合体一次粒子を得る際に顔料をワックスと同時にシードとして用いた後、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたりしてもよいが、重合体一次粒子と同時に着色剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、トナー内核

14

粒子とすることが好ましい。この時、ワックスを内包した重合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以上の重合体一次粒子を用いてもよい。また、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでもよく、これらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、フニール、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベ

50
ンガル、トリアルメタン系染料、モノアゾ系、ジアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはベンジジンブルー、モ

60
ノアゾ系染料、シアンはベンジジンブルー、モ

【0053】本発明の帯電剤使用トナーは、必要に

(9)

16

*利用できる。

【0056】

【実施例】次に本発明の具体的な態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0057】平均粒径：日機装社製、マイクログラフィックUPA、またはコールター社製、サブミクロン粒子アナライザー-N4S（コールター・カウンターと略）によって測定した。

ガラス転移温度：DSCにて測定した。

【実施例1】

<内核粒子形成用重合体一次粒子の製造> 攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に下記の乳化剤、脱塩水、及びモンタゲアグリセリドとベンゼン酸ベニルの混合物をノンオン系界面活性剤で乳化したワックスエマルジョンを仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0058】その後、下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に4時間で添加し、乳化重合を行った。

【0059】

【表1】

ワックスエマルジョン（粒径300nm）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）

（モノマー類）

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

トリクロロプロピレン

（架橋剤）

ジビニルベンゼン

（開始剤）

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

※【0060】<乳化重合後集法によるトナー内核粒子の

形成>

【0061】

【表2】

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

15

より流動化剤等の添加剤と共に用いることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化したアルミニウム等の微粉末を挙げることができる。通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部用いられる。

【0054】さらに、本発明の静電荷像現用トナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の低抗腐剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜決定すればよく、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05~10重量部程度が好適である。

【0055】本発明の静電荷像現用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性キャリア等公知のものを用いることができ、樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、ワックス樹脂、またはこれらの混合物等がワックスエマルジョン（粒径300nm）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）

（モノマー類）

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

トリクロロプロピレン

（架橋剤）

ジビニルベンゼン

（開始剤）

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

※【0060】<乳化重合後集法によるトナー内核粒子の

形成>

【0061】

【表2】

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

※

(10)

17

0.5部をケミカルミキサーを用いて外添して帯電量測定用のトナーとした。このトナーを市販のフレイタキヤリア（ワウダーテック社製 FLE-100）にトナー濃度が4%の割合で混合し、定法に従いブローオフ帯電量測定器（東京ケミカル社製）で測定したところ22μCであった。

【0062】<中間層の形成> 熟成工程を終了したスラリー液を冷却して75℃に維持し、苛性ソーダでpHを11に調整した。攪拌を続けながら下記に示す手順で得られたベンゾグアアミン樹脂の分散液20部（内核粒子100部に対して4部）を15分でこのスラリーに添加した。さらに2時間攪拌と温度を維持した後冷却し中間層を形成した。このスラリーの少量を桐山ローテで濾過、水洗し、40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することに より乾燥した中間層を有する粒子が得られた。この内核粒子の体積平均粒径は7.8μmまた数平均粒径は6.6μmの非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）0.5部をケミカルミキサーを用いて外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ+18μCであった。

【0063】（ベンゾグアアミン樹脂分散液の調製）水80部に固形分濃度が1部のカチオン界面活性剤（花王社製、サニゾールB-50）、同じく3部のアニオン界面活性剤（花王社製、エマルゲン950）、20部のベンゾグアアミン樹脂（日本触媒社製、エポスター-S）を混合しメディアミル（ターボ工業社製、OB-0.5）で平均粒径が0.15μmになるまで分散させて分散液を調製した。

【0064】<外殼層の形成> 下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間で添加して乳化重合を行った。

【0065】

【表3】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

脱イオン水

（モノマー類）

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

（架橋剤）

ジビニルベンゼン

（開始剤）

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

※【0060】<乳化重合後集法によるトナー内核粒子の

形成>

【0061】

【表2】

※

※

※

※

※

※

(11)

18

* 合体一次粒子エマルジョンを得た。

【0066】得られたエマルジョンの平均粒径は200nm、重合体の重量平均分子量は28000で、またガラス転移温度は66℃であった。この樹脂エマルジョン液75部（内核粒子100部に対して固形分で15部）を上記の中間層を形成した粒子のスラリー液に攪拌と温度（80℃）を維持しながら15分で添加した。その後さらに3時間維持して外殼層を形成した。得られたスラリーを定法に従い脱水、洗浄を繰り返して40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することによりトナー母粒子が得られた。このトナー母粒子の体積平均粒径は8.0μmまた数平均粒径は6.7μmの非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）1.2部をケミカルミキサーを用いて外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ、-29μCであった。このトナーを市販のアクリル（ヒューレットパッカード社製、レーザージェット4500）に入れて試験したところ、初期から非常に解像度の高い鮮明な画像が1万枚の複写においても維持された。また、このプリンターに内蔵される定着剤のローラー温度を調節し、トナーの定着可能な温度を測定したところ110℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつ定着可能な温度中の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ50℃で24時間保存したところ熱衝撃による固まりは発生せず良好な耐熱性を示した。

【実施例2】実施例1における重合体一次粒子エマルジョンの作製において乳化剤、モノマー類、等を以下のように変更する以外は同じ手順を進めて本実施例に使用するカチオン性の重合体一次粒子エマルジョンを得た。

【0067】

【表4】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

脱イオン水

（モノマー類）

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

（架橋剤）

ジビニルベンゼン

（開始剤）

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

※【0060】<乳化重合後集法によるトナー内核粒子の

形成>

【0061】

【表2】

※

※

※

※

※

※

※

(11)

20

19

スチレン
アクリル酸ブチル
アクリル酸メチルアミノエチル
トリクロロプロモタン
(架橋剤)
ジビニルベンゼン
(開始剤)
8%過酸化水素水溶液
8%アスコルビン酸水溶液
10.5部
10.5部

さらに実施例1と同様に内核粒子を調製して帯電量を測定したところ、 $1.8 \mu\text{C}$ であり、ガラス転移温度は 45°C であった。続いて熱成工程を終了したスラリー液を 75°C に冷却した後、 pH を2.5に調整し実施例1で調製した樹脂A40部を15分で添加した。この後は実施例1と同じ操作を行い、中間層を有する粒子を得た。このトナー帯電量は $-2.7 \mu\text{C}$ であった。

[0068] さらに得られた中間層粒子のスラリー液に下記に調製した樹脂エマルジョンを加え、実施例1と同様に操作してトナー母粒子を得た。

(外殻層用樹脂エマルジョンの調製) 下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に 80°C で2時間添加し、乳化重合を行った。

[0069]
[表5]
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4部
脱イオン水 400部
(モノマー類)
スチレン 80部
アクリル酸ブチル 20部
アクリル酸メチルアミノエチル 3部
(架橋剤)
ジビニルベンゼン 0.2部
(開始剤)
8%過酸化水素水溶液 10.5部
8%アスコルビン酸水溶液 10.5部

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のカチオン性重合体一次粒子エマルジョンを得た。この樹脂のガラス転移温度は 68°C であった。

[0070] このトナー母粒子の体積平均粒子径は7. * 青色色素E-700BlueGA (大日精化社製)
ワックスエマルジョン (粒径 300nm)

部分ケン化ポリアル (日本合成社製、ゴセノールKH-17)
脱イオン水 (ワックスエマルジョン中の水分を含む)
(モノマー類)
スチレン 72部
アクリル酸ブチル 28部
(架橋剤)
ジビニルベンゼン 0.2部

7部
10部
(固形分で)
4部
400部
72部
28部
0.2部

さらに実施例1と同様に内核粒子を調製して帯電量を測定したところ、 $1.8 \mu\text{C}$ であり、ガラス転移温度は 45°C であった。続いて熱成工程を終了したスラリー液を 75°C に冷却した後、 pH を2.5に調整し実施例1で調製した樹脂A40部を15分で添加した。この後は実施例1と同じ操作を行い、中間層を有する粒子を得た。このトナー帯電量は $-2.7 \mu\text{C}$ であった。

[0068] さらに得られた中間層粒子のスラリー液に下記に調製した樹脂エマルジョンを加え、実施例1と同様に操作してトナー母粒子を得た。

(外殻層用樹脂エマルジョンの調製) 下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に 80°C で2時間添加し、乳化重合を行った。

[0069]
[表5]
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4部
脱イオン水 400部
(モノマー類)
スチレン 80部
アクリル酸ブチル 20部
アクリル酸メチルアミノエチル 3部
(架橋剤)
ジビニルベンゼン 0.2部
(開始剤)
8%過酸化水素水溶液 10.5部
8%アスコルビン酸水溶液 10.5部

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のカチオン性重合体一次粒子エマルジョンを得た。この樹脂のガラス転移温度は 68°C であった。

(12)

21

22

2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルパレニトリン)
(帯電制御剤)
ポントロンS-34 (オリエンテ化学社製)

2部
4部

このスラリーの一部を実施例1と同じ操作で乾燥して母粒子化し、さらに同様な処理をして帯電量を測定したところ、 $2.0 \mu\text{C}$ であった。

[0073] 続いて懸濁重合を終了したスラリー液に、2部の焼結三カルシウムを溶解した水溶液 (2部の焼結三カルシウムを8部の水に懸濁し、 pH を2として水溶液化した) を 70°C 、攪拌下に15分で添加し、さらに2時間維持して中間層を有する粒子を得た。このスラリーの pH は4であり、焼結三カルシウムの析出する pH であった。

[0074] この後は実施例1と同じ操作を経てトナーを得た。このトナーの帯電量は $-2.1 \mu\text{C}$ であり、プリンターによる実写においては良好な画像が得られ、定着可能な温度を測定したところ 120°C から定着が可能になり、 200°C 以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着可能な、かつ定着可能温度中の広い性能を持つことが得た。さらにこのトナー50部をポリ瓶に入れ 50°C で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐熱性を示した。

[実施例4] 実施例1においてベンゾグアナミン樹脂分融液のトナー内核粒子への付着のタイミングを熱成工程*ポリエスチル樹脂 (三菱レーヨン社製、ダイヤクロンFC1233) 80部
マスターバッチ原料 (山崎色素社製、I-803; 黄色顔料濃度40%)
15部
3部
2部

ワックス (三洋化成社製、ビスコール550P)
電荷制御剤 (オリエンテ化学社製、ポントロンS-34)

このトナー内核粒子の体積平均粒子径は $8.8 \mu\text{m}$ また、数平均粒子径は $6.7 \mu\text{m}$ の粒度分布を示し、ガラス転移温度は 54°C であった。またこの内核粒子に0.5部の疎水性シリカ (日本アエロジル社製、R-972) をケミカルキヤードで外添し (トナーA)、帯電量を測定したところ $-2.4 \mu\text{C}$ であった。さらに3部のベンゾグアナミン樹脂 (日本触媒社製、エポスターS) 及び0.5部の焼結三カルシウム粉末 (丸尾カルシウム社製、モービルマナー) で入り口温度 120°C 、出口温度 80°C 、供給量 $1\text{L}/\text{min}$ 、アトマイザー 80000rpm の運転条件にて乾燥と同時に外殻層の形成を行い、トナー母粒子を得た。この粒子の体積平均粒子径は $9.5 \mu\text{m}$ また数平均粒子径は $6.9 \mu\text{m}$ の粒度分布を示し、

[比較例1] 実施例5において中間層の形成処理を行なう前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる実写を 500 枚行ったところ、帯電量低下のため画像濃度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているために優れた帯電維持性を持つのに対して、その処理を行わないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリカが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定性が損なわれるものと考えられる。

[比較例2] 実施例2において内核粒子に付着させた樹

料を、中間層を有する粒子を得た。この粒子の帯電量は $+1.5 \mu\text{C}$ であり、この中間層を有する粒子に実施例1で調製した外殻層形成用樹脂エマルジョンを固形分換算で10部になるように添加しさらに水300部にデイスパーザーを用いて分散させた。この分散液を市販のスプレードライヤー (フジワエレクトロニクス社製、モービルマナー) で入り口温度 120°C 、出口温度 80°C 、供給量 $1\text{L}/\text{min}$ 、アトマイザー 80000rpm の運転条件にて乾燥と同時に外殻層の形成を行い、トナー母粒子を得た。この粒子の体積平均粒子径は $9.5 \mu\text{m}$ また数平均粒子径は $6.9 \mu\text{m}$ の粒度分布を示し、

[比較例3] 実施例3において中間層の形成処理を行なう前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる実写を 500 枚行ったところ、帯電量低下のため画像濃度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているために優れた帯電維持性を持つのに対して、その処理を行わないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリカが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定性が損なわれるものと考えられる。

[比較例4] 実施例4において中間層の形成処理を行なう前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる実写を 500 枚行ったところ、帯電量低下のため画像濃度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているために優れた帯電維持性を持つのに対して、その処理を行わないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリカが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定性が損なわれるものと考えられる。

[比較例5] 実施例5において中間層の形成処理を行なう前の外添処理トナー (トナーA) のプリンターによる実写を 500 枚行ったところ、帯電量低下のため画像濃度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているために優れた帯電維持性を持つのに対して、その処理を行わないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリカが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定性が損なわれるものと考えられる。

(13)

23

脂Aの代わりに5部のペンゾグアアミン樹脂（日本触媒社製、エポスター-S）を使用したこと以外は全く同様に操作してトナーを得たが、中間層形成粒子の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、ペンゾグアアミン樹脂の付着が観察されなかった。さらに外殻層も形成することが出来ず本発明のトナーが得られなかった。これは内核粒子とその表面に付着させたペンゾグアアミン樹脂が共

24

に正帯電性であり、電氣的にお互いに反発したために付着しなかったものと考えられる。

[0076]

【発明の効果】本発明により定着性と耐熱性の共に優れたトナーが得られる。また、本発明のトナーは、高解像度のプリンター、複写機等に適用することができる。